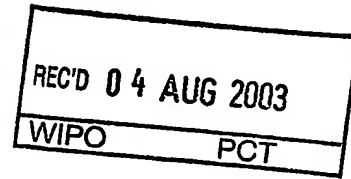


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 28 116.5

Anmeldetag: 24. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Dr. Erich Sälzle und Marcus Sälzle,
München/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Polieren von Glasgegenständen

IPC: C 03 C 15/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Holß

Verfahren zum Polieren von Glasgegenständen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Polieren von Glasgegenständen in einem Schwefelsäure und Flußsäure enthaltenden Polierbad, wobei das Polierbad oder das Schwefelsäurewaschbad mit Metallfluoriden oder Metallsulfaten, insbesondere Kaliumfluorid oder Kaliumsulfat, versehen wird.

10 Es ist bekannt, Glasgegenstände auf chemischem Weg zu polieren, wobei ein Polierbad verwendet wird, das Schwefelsäure und Flußsäure enthält. Auf der Glasoberfläche bildet sich aufgrund der beim Säure-Polieren stattfindenden Reaktion mit den Glasbestandteilen ein Salzbelag, der im Wesentlichen aus Sulfaten, Fluoriden und Siliciumfluoriden der in den Gläsern enthaltenen Kationen besteht. Dieser Salzbelag muss anschließend durch einen Waschvorgang entfernt werden, um den weiteren Polierverlauf nicht zu behindern.

Üblicherweise werden die Gläser in ein Säurepolierbad getaucht, das ca. 45 – 60 % Schwefelsäure und 2,5 – 5 % Flußsäure enthält, und der sich auf der Oberfläche bildende Salzbelag wird anschließend in einem Wasserbad oder bevorzugt in einem Schwefelsäurebad von den Schliffen und der blanken Glasoberfläche abgewaschen.

20 Da beispielsweise die Schliffe am Anfang eines Polierprozesses in der Regel sehr rauh sind, müssen anfangs sehr kurze Tauchzeiten im Bereich von beispielsweise 5 – 15 Sekunden im Polierbad gewählt werden, die sich nach jedem Tauchvorgang mit anschließendem Abwaschen des Salzbelags verlängern können.

Somit sind für einen vollständigen Poliervorgang von Glasgegenständen eine große Anzahl von Wechselbehandlungen in dem Polierbad und im Waschbad notwendig, was sich auf die Effizienz des Verfahrens auswirkt. Die Wirtschaftlichkeit solcher Poliervorgänge wird auch durch hohen Säureverbrauch, insbesondere der Flußsäure, wie auch durch geringe Abtragsgeschwindigkeit, d. h. lange Polierzeiten, und kurze Arbeitsfähig-

keit des Polierbads bis zur notwendigen Erneuerung oder Auffrischung des Polierbads, belastet.

Aus der EP 0 610 301 ist es bekannt, das Polierbad mit nicht oxidierenden Säuren zu versetzen, die stärkere Säuren als Flußsäure darstellen, wie beispielsweise Weinsäure, um die Effizienz des Poliervorgangs zu erhöhen. Dies geschieht insbesondere darüber, dass die Konzentration an Fluoridionen und gegebenenfalls an Sulfationen im Polierbad durch gehemmte Dissoziation der entsprechenden Säuren gering gehalten wird. Dabei kann die Dissoziation der Flußsäure bei Beibehaltung der HF-Konzentration soweit abgesenkt werden, dass die mögliche Verweilzeit des Glases im Polierbad verdoppelt bis verdreifacht werden kann. Wählt man zur Steuerung der HF-Ionenkonzentration anstelle von Weinsäure z. B. Oxalsäure, dann wird nicht nur die HF-Ionenkonzentration gesteuert, sondern auch die Sulfationenkonzentration, da die Dissoziationskonstante der Oxalsäure höher ist als die der zweiten Stufe der Schwefelsäure. Der Spielraum für die Verwendung von Oxalsäure wird durch diesen Sachverhalt bei der Polierung verschiedener Glaskompositionen eingeschränkt. Die Verwendung von beispielsweise Phosphorsäure und anderen stärker dissoziierten Säuren als Flußsäure war aufgrund der schwierigen und zeitraubenden analytischen Erfassung nicht möglich.

Während des Poliervorganges entstehen durch die Auflösung der Glasoberfläche erhebliche Mengen an Siliciumtetrafluorid (SiF_4), das durch die im Überschuss vorhandene Flußsäure zunächst als Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) im Polierbad gelöst wird und geringfügig durch die bei der gleichzeitigen Umwandlung der im Glas enthaltenen Alkalien (Kalium 7 - 13 % und Natrium 3 - 5 %) als Kalium- (K_2SiF_6) oder Natriumhexafluorosilicat (Na_2SiF_6) gefällt wird.

Das überschüssige Siliciumtetrafluorid entzieht dem Polierbad Flußsäure unter Bildung von Hexafluorokieselsäure und wird sowohl im Polierbad als auch im Waschbad gelöst und reichert sich im Laufe mehrerer Polierzyklen in den Bädern an. Da die Hexafluorokieselsäure stärker dissoziiert ist als die Flußsäure, wird der Fluoridionen-Anteil bei längerer Benützung der Bäder soweit zurückgedrängt, dass ein homogener Angriff auf der Glasoberfläche nicht mehr möglich ist. Da der Fluorwasser-

stoffsäureanteil nicht weiter erhöht werden kann, nimmt die Poliergeschwindigkeit im Laufe einer Schicht erheblich ab.

5 Da in den letzten Jahren immer mehr zinkhaltige Bleikristallgläser hergestellt wurden, wurde eine weitere beachtliche Herabsetzung der Poliergeschwindigkeit beobachtet. Mit dem im Bad gelösten Zinkanteil wächst gleichzeitig der Hexafluorosilicationen-Anteil, da Zinkhexafluorosilicat in den Bädern gut löslich ist. Der Fluoridionen-Anteil wird dadurch zurückgedrängt und damit auch die Poliergeschwindigkeit.

10 Die Anreicherung des Hexafluorosilications ist unter anderem auch stark abhängig vom Anteil der Oberfläche im Verhältnis zum Polierbadvolumen, der Absauggeschwindigkeit, und dem Unterdruck über den Polierbad- und den Waschbadoberflächen.

15 Nach etwa acht Stunden Arbeitszeit muss der Poliervorgang nach dem Stand der Technik üblicherweise wegen der starken Anreicherung des Hexafluorosilicates unterbrochen und die Bäder abgekühlt werden, damit das noch nicht abgeschiedene Kalium- bzw. Natriumhexafluorosilicat ausgeschieden wird.

20 Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zum Polieren von Glasgegenständen in einem Schwefelsäure und Flußsäure enthaltenden Polierbad, das eine hohe Abtragsgeschwindigkeit aufweist, während die Arbeitsfähigkeit des Polierbads verlängert wird. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, die Leistungsfähigkeit des Polierbads und des Schwefelsäurewaschbads zu steigern, während der Verbrauch an Schwefelsäure und Flußsäure und spezielle Reinigungsmaßnahmen so gering wie möglich gehalten werden sollen. Das erfindungsgemäße Verfahren soll sich insbesondere auch zum Polieren von zink- oder magnesiumhaltigen Gläsern eignen.

30 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das Polierbad und/oder das Schwefelsäurewaschbad mit einem Metallfluorid und/oder einem Metallsulfat versetzt wird. Durch Zugabe dieser Salze wird die während des Polierprozesses gebildete Hexafluorokieselsäure bzw. das Zinkhexafluorosilicat ausgefällt.

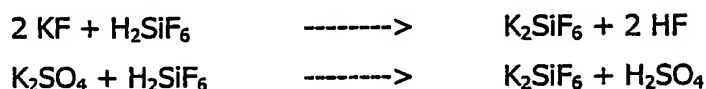
Die vorliegende Erfindung beruht auf dem Befund, dass die gelöste und angereicherte Hexafluorokieselsäure bzw. das gelöste Zinkhexafluorosilicat den Grund für die Verminderung der Dissoziation der Flußsäure und somit auch für die Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit des Prozessablaufs darstellen. Die Anreicherung des Hexafluorosilicats während einer Schicht erfolgt unkontrolliert und kann daher nur mit kontinuierlich verlängerten Polierzeiten und zusätzlichen Flußsäurezugaben per Charge bis zum Ende der Schicht begegnet werden. Bisher war nur bekannt, dass sich kaliumhaltige Gläser leichter polieren lassen, und dass bei einem frisch angesetztem Polierbad der Polierprozess ca. 17 Minuten und später bei einem voll benutztem Polierbad ganze 45 bis 55 Minuten beträgt. Bevor Zink den Eingang in die Glaskompositionen gefunden hat, konnte durch die räumliche Gestaltung der Polieranlagen, dem Verhältnis des Badvolumens zur Oberfläche, der Bewegung der Gläser in den Polier- und Waschbädern, der Temperaturwahl, sowie der Abluftmenge und somit des Unterdrucks über der Badoberfläche das Gleichgewicht zwischen der Abdampfung des Siliciumtetrafluorids und des gelösten Hexafluorosilicats gesteuert werden. Zusätzlich wurden die Chargengrößen bei gleicher Absaugleistung aufgrund konstruktiver Maßnahmen nahezu verdoppelt. Da die Dissoziation der Hexafluorokieselsäure größer ist als die Dissoziation der Flusssäure, wird mit Ansteigen der Hexafluorosilicat-Ionenkonzentration der Anteil des Fluoridions soweit herabgesetzt, dass ein homogener Angriff der Fluoridionen, vor allem auf den geschliffenen Oberflächen, nicht mehr möglich ist. Es entstehen unlösliche Salzverbindungen, die zur Zerstörung der Schliffe führen. Die Steuerung des Fluoridions mit Weinsäure und somit des Angriffs des Glases wird von der ansteigenden Konzentration der Hexafluorosilicationen aufgrund des anwachsenden Zinkionen-Anteils überlagert und somit unmöglich gemacht. In der Industrie werden im wesentlichen zwei Typen von Poliermaschinen bzw. Polieranlagen verwendet, nämlich das geschlossene Trommelverfahren und das offene Korbtauchverfahren. Durch den höheren Anteil von gelöster Hexafluorokieselsäure in der geschlossenen Trommelmaschine war die Steuerung des Polierprozesses mit Weinsäure auch ohne den Zinkanteil in der Glaskombination nicht möglich.

Gemäß der erfindungsgemäßen Lösung wird Hexafluorokieselsäure, die aus Siliciumtetrafluorid, das sich während des Polierprozesses im Polierbad bildet, und erheblichen

Mengen an Flußsäure gebildet wird, laufend oder periodisch aus der Lösung entfernt, indem sie durch Zugabe von Metallfluoriden oder Metallsulfaten ausgefällt wird.

Grundsätzlich eignen sich für das Verfahren der Erfindung solche Metallsalze, die als Metallhexafluorosilicat im Polierbad und/oder im Schwefelsäurewaschbad nur schwer löslich sind, d.h. eine Ausfällung bewirken. Dazu gehören Kaliumfluorid, Kaliumsulfat, Natriumfluorid, Natriumsulfat und Aluminiumsulfat, bevorzugt wird Kaliumfluorid oder Kaliumsulfat eingesetzt. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Metallsalze eingesetzt werden. Zu beachten ist, dass die Entfernung der Hexafluorokieselsäure nicht die Steuerwirkung der gegebenenfalls eingesetzten Weinsäure beeinträchtigen sollte. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von Weinsäure durchgeführt werden.

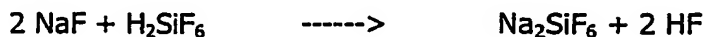
Die Hexafluorokieselsäure, die sich während des Polierprozesses bildet, wird bevorzugt durch Zugabe von Kaliumfluorid, bzw. Kaliumsulfat, als Kaliumhexafluorosilicat ausgefällt.



Ein Vorteil der Erfindung liegt darin, dass durch die Ausfällung der Hexafluorokieselsäure mit Hilfe von Kaliumfluorid bzw. Kaliumsulfat der ursprüngliche Zustand des Polierbads resp. des Schwefelsäurewaschbads, d.h. beispielsweise wie beim Start mit einem frischen Polierbades, permanent erhalten werden kann. Dadurch wird die Leistungsfähigkeit der Bäder maßgeblich verbessert.

Eine Fällung der Hexafluorokieselsäure mit Hilfe von Natriumfluorid, Natriumsulfat bzw. Aluminiumsulfat ist etwas aufwendiger, da der größte Anteil der für das Verfahren notwendigen Flußsäure mitgefällt wird, wenn nicht vor der Fällung eine exakte Bestimmung des Hexafluorokieselstoffions erfolgt. Andererseits weist die Fällung mit Aluminiumsulfat den Vorteil auf, dass das entstehende $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ sehr viel unlöslicher ist als K_2SiF_6 . Das Natriumion, bzw. Kaliumion, das sich während des Polierprozesses bil-

det, wird ebenfalls durch die gelöste Hexafluorokieselsäure als Natriumhexafluorosilicat bzw. als Kaliumhexafluorosilicat ausgefällt.



5

Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass bei Abwesenheit von Hexafluorokieselsäure im Polierbad der Fluoridanteil im Polierbad wesentlich geringer sein kann, der Glasabtrag kann dann besser gesteuert werden und somit bei besserer Oberflächenqualität des Glases geringer sein.

10

Üblicherweise werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens dem Polierbad oder dem Schwefelsäurewaschbad 2 bis 10 g, bevorzugt 2,5 bis 4,5 g Metallfluorid oder 3 bis 15 g, bevorzugt 5 bis 8 g Metallsulfat pro Liter Polierbad oder Schwefelsäurewaschbad bei einer Chargengröße zwischen 150 und 500 Gläsern zugesetzt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden einem 45 bis 65 Gew.-% Schwefelsäure und 0,8 bis 3,6 Gew.-% Flußsäure enthaltendem Polierbad pro Liter Polierbad 2 bis 10 g Metallfluorid oder 3 bis 15 g Metallsulfat zugesetzt, bevorzugt 2 bis 5 g Metallfluorid oder 5 bis 8 g Metallsulfat, besonders bevorzugt 2,5 bis 4,5 g Kaliumfluorid. Wie bereits vorstehen angeführt können Metallfluoride und Metallsulfate auch gleichzeitig verwendet werden. Die angegebenen Werte für die bevorzugten Mengenangaben beziehen sich auf bestimmte Korbgrößen und damit Chargengrößen (schwanken zwischen 150 bis 500 Gläser). Solch eine Korbgröße fasst z.B. etwa 200 Sektkläser mit langen Stielen oder etwa 500 Whisky-Gläser, und benötigt ein Säurepoliervolumen von etwa 1000 bis 1300 l Poliersäure. Die Übertragung auf andere Korb-/Chargengrößen ist dem Fachmann geläufig.

25

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass bei niedrigerem Flußsäuregehalt die Anzahl der Wechselbehandlungen zwischen Polierbad und Waschbad wesentlich reduziert werden kann. Dadurch kann zum Einen der Säureverbrauch wesentlich verringert werden, und zum Anderen kann der Gesamtablauf des Poliervorgangs deutlich verkürzt werden. Die Anzahl der Wechselbehandlungen nach dem Vorprogramm (drei spezielle Wechsel) kann von 6 bis 8 Wechsel auf 1 bis 4 Wechsel reduziert werden.

30

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass die Flußsäurekonzentration für die meisten Glaskompositionen im Polierbad von 3 - 5 % auf 1 - 3 % gesenkt werden kann. Zudem wird durch die niedrigere Flußsäurekonzentration die Abdampfung der Flußsäure erheblich verringert und somit ebenfalls der Säureverbrauch nochmals zusätzlich verringert.

Des weiteren liegt ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, dass durch den in Abwesenheit von störenden Hexafluorosilicationen besser zu steuernden Flußsäureangriff die Polierung des Schlicfs schneller erzeugt werden kann, und dass somit der gesamte Glasabtrag von ca. 5- 6 % auf 3 - 5% bei besserer Oberflächenqualität gesenkt werden. Durch Verwendung des Verfahrens gemäß der Erfindung können effizient und kostengünstig optimale Polierergergebnisse erzielt werden.

Durch die vorstehend beschriebenen Vorteile wird der Gesamtsäureverbrauch um ca. 20 - 25 % gesenkt und der Polierprozess um circa 30 bis 50% verkürzt. Wenn die Fällung des Hexafluorosilications während des Polierprozesses vorgenommen wird, entsteht das Kaliumhexafluorosilicat zusammen mit dem unlöslichen Bleisulfat und muss zusammen abgetrennt und entsorgt werden.

Bevorzugt wird die Hexafluorokieselsäure im Polierbad mit Kaliumfluorid und im Schwefelsäurewaschbad mit Kaliumsulfat neutralisiert. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass durch den Einsatz von Kaliumfluorid mehr als ein Drittel der für den Polierprozess notwendigen Flußsäure über das feste, in Schwefelsäure gelöste Kaliumfluorid eingebracht wird. Dies erfolgt dabei ohne den Schwefelsäure-verbrauchenden Eintrag von 25 bis 30 % Wasser bei Verwendung von 70 bis 75 %-iger Flußsäure in das Polierbad. Analog dazu besteht die Möglichkeit, mit der Fällung dem Schwefelsäurewaschbad die benötigte Schwefelsäure über Kaliumsulfat oder Aluminiumsulfat zuzuführen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann die Zugabe der Metallsalze, insbesondere Kaliumsulfat oder Kaliumfluorid, auch nach dem Poliervorgang in einem Ruheschritt im Arbeitsbehälter, Absetzbehälter oder Vorratsbehälter erfolgen. Der Arbeitsbehälter ist der Reaktionsbehälter für den Polierprozess oder der Arbeitsbehälter für das Schwefelsäurewaschbad in den Polieranlagen. Neben den Arbeitsbehältern in den Polieranlagen

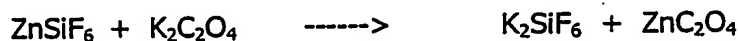
sind bei fast allen Korbtauch- und Trommelanlagen zusätzliche Absetzbehälter für die Poliersäure und das Schwefelsäurewaschbad zur Sedimentation der schwebenden Bleisulfatsalze oder sonstiger unlöslicher Salze und nach Abkühlen für die Ausscheidung eines Teils der gelösten Salze vorgesehen. Wird nach Beendigung des Poliervorganges sowohl das Polierbad als auch das Schwefelsäurewaschbad von den schwebenden Salzen durch Sedimentation befreit, und die klaren Lösungen von den abgesetzten Salzen abgetrennt, kann die Neutralisation mit Kaliumfluorid in separaten Absetzbehältern erfolgen, und das Kaliumhexafluorosilicat sehr rein gewonnen und als wertvolles Salz an die Email- bzw. an die Holzschutzmittelindustrie abgegeben werden. Die Neutralisation kann auch während der Ruhephase in den Bädern oder in den Absetzbehältern erfolgen. Hierzu muss nach dem Zusetzen des Kaliumsulfats oder des Kaliumfluorids mindestens 10 Minuten Luft eingeblasen werden, um die Reaktion zum Abschluss zu bringen. Durch die gezielte Neutralisation wird zudem der Anteil der zu verwerfenden Altsäure stark reduziert. Üblicherweise werden ca. 50 % der eingesetzten Flußsäure im Absorptionswasser der Absorptionsanlage als Hexafluorokieselsäure absorbiert. Mit KF kann die Hexafluorokieselsäure von der Flußsäure abgetrennt werden. Das Umwälzwasser enthält ca. 15-20 % Hexafluorokieselsäure und ca. 3-6 % HF. Wenn nur 85-90 % der Hexafluorokieselsäure neutralisiert werden, und kein lösliches KF vorhanden ist, kann die Lösung wieder zur Absorption des Siliciumtetrafluorids verwendet werden. Dadurch entfällt die schwierige Neutralisation des Absorptionswassers mit Kalkmilch und der teure Entsorgung des abgepreßten Kalkkuchens auf einer Sonderdeponie wegen des hohen Fluoridanteils.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann die Entfernung von Hexafluorokieselsäure durch Einblasen von Luft, insbesondere gefilterter Luft, beschleunigt werden. Durch das Einblasen von Luft wird durch lokal erzeugten Unterdruck Hexafluorokieselsäure in Siliciumtetrafluorid und Flußsäure zersetzt und mit der Abluft abgeführt. Dies kann sowohl während als auch nach dem Poliervorgang erfolgen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren den zusätzlichen Schritt einer Oxalsäurezugabe enthalten. Dies bietet sich insbesondere bei Gläsern an, die Zink oder Magnesium enthalten. In moderneren Glaskompositionen werden zur verbesserten Glasschmelze unterschiedliche Mengen Zink und zur Redukti-

on der Bleiimmission Magnesium zugesetzt. Zinkoxid bildet während des Poliervorgangs gut lösliche Siliciumfluoride und Magnesium wird als unlösliches MgF_2 ausgefällt. Somit nimmt mit der Anreicherung des Zinks in gleichem Maße der Hexafluorosilicat-Gehalt zu. Daher erfordert ein ansteigender Anteil von gelöstem Zinkhexafluorosilicat höhere Konzentrationen von Flußsäure für den Polierprozess. Das heißt, es sind wesentlich höhere Flußsäurekonzentrationen sowohl im Polier- als auch Schwefelsäurewaschbad erforderlich. Die Folge ist ein um ca. 20 – 30% höherer Verbrauch an Flußsäure und eine Verlängerung der Polierzeit um bis zu 50%. Somit musste in den meisten Fällen auf die positiven Vorteile beim Schmelzprozeß wieder verzichtet werden.

Zink-Ionen und die entsprechenden Hexafluorosilicat-Ionen werden durch gezielte Zugabe von Kaliumoxalat gemeinsam gefällt und somit entfernt.



Sollte Kaliumoxalat nicht verfügbar sein, können die Zinkionen mit Oxalsäure und die Hexafluorokieselsäure mit KF ersatzweise auch einzeln gefällt werden, wobei die Zugabe von Oxalsäure nur zur Fällung der Zinkionen vorgenommen wird. Ein Überschuss an Oxalsäure sollte dabei aufgrund der daraus resultierenden unerwünschten bekannten Steuerungsfunktion für Fluorid- und Sulfationen vermieden werden. Die Ermittlung der bevorzugt verwendbaren Oxalsäure-Menge kann im Vorversuch durch Zugabe zum Polierbad bis zur Fällungsgrenze ermittelt werden. Bevorzugt werden 0,05 bis 1 g Oxalsäure pro Liter Polierbad/Charge bei einer Chargengröße zwischen 150 und 500 Gläsern zum Polierbad zugegeben. Auch Kaliumoxalat ($K_2C_2O_4$) kann zugefügt werden.

Dadurch können erstmals Gläser mit beliebig hohem Zink- oder Magnesiumgehalt ohne Schwierigkeiten säurepoliert werden. Dadurch werden wesentliche Vorteile beim Schmelzprozess und bei der Nacharbeitung ermöglicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu werden.

Beispiel 1: Fällung / Neutralisation von H_2SiF_6 mit Kaliumfluorid bzw. Kaliumsulfat

Ein Kelchglas wiegt im Durchschnitt zwischen 300 und 400 g. Der Glasabtrag beträgt beim Poliervorgang im Durchschnitt zwischen 5 und 6 %. Der Glasabtrag liegt also bei 300 g schweren Gläsern zwischen 15 bis 18 g/Glas und bei 400 g schweren Gläsern bei 20 bis 25 g/Glas. Bei einer durchschnittlichen Beladung von ca. 200 Gläsern pro Charge werden also zwischen 3000 und 4800 g Glas pro Charge von 200 Gläsern abgetragen. Der Anteil an SiO_2 liegt bei Bleigläsern normalerweise zwischen 50 und 55 %. Das heißt, dass pro Charge ca. 1500 bis 2640 g SiO_2 abgetragen werden. Für die Auflösung von 1500 g des abgetragenen SiO_2 werden 3000 g HF und für 2640 g des abgetragenen SiO_2 werden 5280 g HF benötigt, was einem Säureverbrauch von ca. 3.5 l bis 7 l HF (75 %) entspricht. Das heißt auch, dass im Polier- und Waschbad zusammen zwischen 3600 und 5900 g H_2SiF_6 pro Charge zunächst einmal entstehen. Da das Glas im Durchschnitt 12 % Alkalien, entweder in Form von 12 % Kaliumoxid oder in Form eines Gemisches von 7 bis 8 % Kalium und 4 bis 5 % Natrium enthält, werden entsprechende Kalium- oder Natriumanteile frei, die einen Teil der freiwerdenden Hexafluorokieselsäure fällen. Das heißt, wenn bei einer durchschnittlichen Beladung von ca. 200 Gläsern pro Charge also zwischen 3000 und 4800 g Glas abgetragen wird, werden somit auch 360 bis 570 g K_2O mit abgetragen, die zur Fällung von H_2SiF_6 führen. Das bei der Polierreaktion freiwerdende Kalium fällt z. B. 550 bis 870 g der in den Bädern gelösten H_2SiF_6 .

Es entstehen z. B. bei einer Charge von ca. 200 Gläsern bei einem Glasabtrag von 5 bis 6% ca. 3050 g bis 5030 g H_2SiF_6 im Polierbad und Waschbad zusammen, die durch Kaliumfluorid oder Kaliumsulfat gefällt werden können, um wieder ein ursprüngliches Polier- bzw. Schwefelsäurewaschbad zu erhalten. Zur Fällung von 3050 g bzw. 5030 g H_2SiF_6 mit K_2SO_4 benötigt man 3685 g bzw. 6078 g K_2SO_4 , wobei 2075 g bzw. 3432 g H_2SO_4 frei werden. Zur Fällung von 3050 g bzw. 5030 g H_2SiF_6 mit KF benötigt man 2457 g bzw. 4052 g KF, wobei 847 g HF bzw. 1400 g HF frei werden, was der Zugabe von etwa 1 bis 2 Litern 70-%iger Flußsäure entspricht.

Bei der Fällung mit Kaliumfluorid reduziert sich folglich der Flußsäureverbrauch um 1 bis 2 Liter Flußsäure.

Da ca. 50 % des Siliciumtetrafluorids durch Abdampfung in die Absorptionsanlagen für die Abluft

Entweicht, werden für die Neutralisation der Hexafluorokieselsäure ca. 1,2 bis 2 kg KF benötigt.

5

Beispiel 2: Fällung / Neutralisation von H_2SiF_6 mit Aluminiumsulfat

Die Fällung der H_2SiF_6 kann auch mit $Al_2(SO_4)_3$ erfolgen. Da die Löslichkeit von Al_2SiF_6 wesentlich geringer ist als die von K_2SiF_6 , wäre die Fällung mit $Al_2(SiF_6)_3$ vorzuziehen. Da aber die Löslichkeit von AlF_3 im Vergleich zu KF sehr gering ist, muss bei der Fällung mit $Al_2(SO_4)_3$ der Anteil der H_2SiF_6 vor der Fällung genau bestimmt werden, um nicht die freie und zur Politur benötigte HF mitzufällen. Die Fällung der H_2SiF_6 mit KF ist zwar nicht so effektiv, aber hinsichtlich der Mitfällung des Fluorids problemlos.

10

15

Beispiel 3: Fällung von Zink mit Oxalsäure

Der Anteil von Zinkoxid beträgt zur Zeit 1.5 bis 2.5% bei den bekannten Glaskompositionen. Der Glasabtrag beträgt beim Poliervorgang im Durchschnitt zwischen 5 und 6 %. Der Glasabtrag liegt also bei 300 g schweren Gläsern zwischen 15 bis 18 g/Glas und bei 400 g schweren Gläsern bei 20 bis 25 g/Glas. Bei einer durchschnittlichen Beladung von ca. 200 Gläsern pro Charge werden also zwischen 3000 und 4800 g Glas pro Charge von 200 Gläsern abgetragen. Der Anteil an ZnO liegt bei Bleigläsern normalerweise zwischen 1,5 und 2,5 %. Das heißt, dass pro Charge ca. 45 bis 120 g ZnO abgetragen werden. Für die Fällung von 45 g ZnO, das in der Poliersäure und im Schwefelsäurewaschbad als 114 g ZnSiF_6 vorliegt, werden 92 g Kaliumoxalat ($K_2C_2O_4$) benötigt, und für die Fällung von 120 g ZnO, das als 305 g ZnSiF_6 vorliegt, werden 245 g Kaliumoxalat benötigt. Sollte Kaliumoxalat nicht verfügbar sein, so kann die Fällung von 45 g ZnO auch mit ca. 50 g Oxalsäure erfolgen (resp. mit 133 g Oxalsäure für 120 g ZnO). Der entsprechende Anteil des Siliciumfluorids kann separat mit KF gefällt werden. Für die Fällung von 45 g ZnO müssen ca. 50 g Oxalsäure und für die Fällung von

20

25

30

120 g ZnO müssen 133 g. Oxalsäure den Bädern zugesetzt werden. Da der Anteil von Zinkoxid relativ klein ist macht sich die stark anwachsende Stabilisierung des Hexafluorosilications erst nach längerem Gebrauch der Bäder bemerkbar. Bei regelmäßiger Fällung des Zinks durch Zusatz entsprechender Mengen von Oxalsäure bleiben die H_2SiF_6 -

- 5 Konzentrationen sowohl im Polierbad als auch im Schwefelsäurewaschbad stabil und die Poliergeschwindigkeit wird durch den Zinkanteil im Glas nicht mehr herabgesetzt. Ebenso wird durch die Zinkfällung die Anfälligkeit durch Pickelbildung auf der nicht geschliffenen Glasoberfläche vermieden. Das in die Absorptionsanlagen abdampfende SiF_4 und HF wird dort als H_2SiF_6 absorbiert und kann nach Erreichen der zulässigen
- 10 Konzentration von 15 - 20 % abgepumpt werden und das H_2SiF_6 dort separat mit KF gefällt und somit von der freien HF abgetrennt werden. Die freiwerdende HF kann wiederum für die Absorption des SiF_4 eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Polieren von Glasgegenständen in einem Schwefelsäure und Flußsäure enthaltenden Polierbad, dadurch gekennzeichnet, dass während und/oder nach dem Poliergang das Polierbad und/oder das Schwefelsäurewaschbad mit einem Metallfluorid und/oder einem Metallsulfat versetzt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallfluorid Kaliumfluorid und/oder Natriumfluorid und als Metallsulfat Kaliumsulfat, Natriumsulfat und/oder Aluminiumsulfat verwendet wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polierbad mit Kaliumfluorid versetzt wird.
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schwefelsäurewaschbad mit Kaliumsulfat und/oder Aluminiumsulfat versetzt wird.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Poliergang die Zugabe von einem Metallfluorid und/oder einem Metallsulfat in einem Arbeitsbehälter, Absetzbehälter oder Vorratsbehälter vorgenommen wird.
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Luft, bevorzugt gefilterte Luft, in das Polierbad und/oder das Schwefelsäurewaschbad eingeblasen wird.
7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Oxalsäure und/oder Kaliumoxalat zu dem Polierbad zugegeben wird, bevorzugt 0,05 bis 1 g pro Liter Polierbad/Charge bei einer Chargengröße zwischen 150 und 500 Gläsern.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Polierbad oder dem Schwefelsäurewaschbad 2 bis 10 g, bevorzugt 2,5 bis 4,5 g Metallfluorid oder 3 bis 15 g, bevorzugt 5 bis 8 g Metallsulfat pro Liter Polierbad oder Schwefelsäurewaschbad bei einer Chargengröße zwischen 150 und 500 Gläsern zusetzt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man pro Liter Polierbad 2 bis 10 g Metallfluorid oder 3 bis 15 g Metallsulfat einem 45 bis 65 Gew.-% Schwefelsäure und 0,8 bis 3,6 Gew.-% Flußsäure enthaltenden Polierbad zusetzt, bevorzugt 2 bis 5 g Metallfluorid oder 5 bis 8 g Metallsulfat, besonders bevorzugt 2,5 bis 4,5 g Kaliumfluorid.

10

15 9389

Zusammenfassung

5

Verfahren zum Polieren von Glasgegenständen

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Polieren von Glasgegenständen in einem Schwefelsäure und Flußsäure enthaltenden Polierbad, wobei das Polierbad oder das Schwefelsäurewaschbad mit Metallfluoriden oder Metallsulfaten, insbesondere Kaliumfluorid oder Kaliumsulfat, versehen wird.